

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-187570

(43)Date of publication of application : 03.08.1988

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/06

(21)Application number : 62-017677

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.1987

(72)Inventor : NITTA YOSHIAKI
KOBAYASHI SHIGEO

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a battery whose active material utilization is high by using a positive mix in which a mean particle size ratio of fine carbon powder serving as conductor and a covered ratio of the surface of metal oxide powder by fine carbon powder are specified.

CONSTITUTION: A mean particle size ratio of fine carbon powder serving as conductor to metal oxide powder is limited to 10-1 ~ 10-5, and a covered ratio of the surface of metal oxide powder by fine carbon powder is limited to 0.5 ~ 15%. A positive mix in which particles of carbon are separately fixed is used. The fine carbon powder is adequately fixed on the metal oxide powder, and the specific conductivity of the positive mix is 100 ~ 101 S/cm. The paths of electronic conduction are satisfactorily formed without making the covered ratio excess. In this mixing range, the open circuit voltage of a battery does not show a mixed potential of carbon and metal oxide. Even in high rate discharge, the battery shows good performance, and concentration polarization attendant on mass transfer can be retarded.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(1) From page 2 lower right line 17 to page 3 upper right line 8

Embodiments

<First Embodiment>

The positive electrode mixture of the invention is obtained by imparting opposite electrostatic charges to a dried metallic oxide powder and a fine powder of a carbon material, respectively, to subject the powders to an electrostatic adsorption process, and fixing the fine powder of the carbon material to the surfaces of individual metallic oxide powder particles by use of a mixer capable of combination motion of revolution and rotation at high speed. In this case, if the ratio in average particle size of the carbon material particles to the metal oxide particles was not set at 10^{-1} or below, the adsorption process could not be established experimentally. If a carbon material whose ratio in average particle size to a metallic oxide powder is smaller than 10^{-5} , the fine powder particles of the carbon material mutually coagulate to form lumps of the particles, giving substantially little difference from the case using a great average particle size ratio. Accordingly, the average particle size ratio of a carbon

material to a metallic oxide powder should appropriately be within a range of 10^{-1} to 10^{-5} .

Individual and independent fixing of the fine powder of a carbon material on the surfaces of metallic oxide particles in the form of particles is not obtained only by an electrostatic adsorption procedure, but is obtained by utilizing a mechanical energy through a combination of revolution and rotation in a subsequent step. The coverage with a carbon material is controlled by this mechanical operation and also by the specific gravity of a carbon material species to be added. More particularly, the metallic oxide powder on which the fine powder of a carbon material has been adsorbed electrostatically beforehand is revolved at high speed, followed by additional rotation while imparting a centrifugal force thereto. Eventually, the fine powder of the carbon material existing on the surfaces of the metallic oxide particles is individually, independently fixed in a uniform density in the form of particles. Although the control of coverage of the carbon material depends greatly on the specific gravity of the type of carbon material used, the control is enabled by proper selection of such conditions of revolution and rotation as mentioned above.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-187570

⑮ Int. Cl.⁴H 01 M 4/62
4/06

識別記号

庁内整理番号

A-7239-5H
E-7239-5H
C-7239-5H
C-7239-5H

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 電池

⑯ 特 願 昭62-17677

⑰ 出 願 昭62(1987)1月28日

⑱ 発 明 者 新 田 芳 明 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 小 林 茂 雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ㉑ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

電池

2、特許請求の範囲

正極活物質である金属酸化物粉末に対し、導電剤である炭素材微粉末の平均粒径比が $10^{-1} \sim 10^{-5}$ であり、かつ金属酸化物粉末表面上を覆う炭素材微粉末の被覆率を0.5～1.5%として、炭素材微粉末を上記金属酸化物粉末表面上に粒子状でしかも各々の粒子を独立させて固定した電池用正極合剤を用いることを特徴とした電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、正極活物質として金属酸化物を、電解液として水溶液あるいは、非水溶液を用いた電池の特に正極合剤の改良に関するものである。

従来の技術

従来より、正極活物質として種々の金属酸化物が用いられているが、その多くは比導電率が 10^{-3} S/cm のオーダーよりも低いため導電剤が必

要とされている。導電剤を添加することにより、個々の金属酸化物粒子間に電子導電性を与えて充分な還元反応を促進させることが可能となる。一般に電池の高負荷特性を良好にするためには、正極合剤の比導電率は少なくとも 10^3 S/cm のオーダーでなければならず、このために導電剤としてしばしば炭素材微粉末が用いられている。

ところで電池の放電性能に影響を与える原因の一つとして、金属酸化物と導電剤との混合状態が問題となる。即ち、金属酸化物粉末と炭素材微粉末とが如何に均一に、頻度よく接触しているかということである。これらの接触頻度が低下すると、電子が充分に正極活物質に伝達供給されない部分が生じ、結果的に未反応のまま残存する活物質が生じる。このために正極活物質の利用率が低下するという問題が起きてきた。

そこで従来より、金属酸化物に炭素材を一定量混合して電池用正極合剤として用いられていた。又、金属酸化物の一つである二酸化マンガンの粒子表面に導電剤である黒鉛微粉末を層として形成

し、電池用正極合剤とする方法(例えば特開昭61-214362号公報)で提案されていた。

発明が解決しようとする問題点

しかし、このように異なる二種類の粉体を単に混合したとしても両者を均一に分散させることは困難であり、異種粉末間で互いの接触が充分に得られない。これは、前記金属酸化物粒子と炭素材微粉末とが、比重、多孔度、硬度などの物性面で性質が異なるからであり、これらを単に混合しても金属酸化物同志あるいは炭素材同志が一種の凝集現象を起こす。従ってこの場合、見かけ上、均一に混合されたとしても微視的にみると完全な混合状態は達成されていない。

また、粒子表面に黒鉛層を形成した二酸化マンガンを正極合剤とすると、確かに良好な混合状態が生まれ導電剤が電子電導のチェーンを形成して正極合剤の比導電率は向上する。しかし、粒子表面に黒鉛層を形成すると、金属酸化物が示す本来の電気化学的な電位が得られず、むしろ炭素材との混成電位が観測されるため、結果的には電池と

かも各々の粒子を独立させて固定した電池用正極合剤を用いるものである。

作 用

このような粒子構成により、金属酸化物粒子と炭素材微粉末とは良好に固定化され、正極合剤の比導電率は $10^0 \sim 10^1 \text{ S/cm}$ のオーダーとなる。また、金属酸化物粒子表面上の炭素材微粉末の被覆率を過大にせず、 $0.6 \sim 1.5\%$ とすることで、電子電導のチェーンは十分に形成されており、かつ電池としての開路電位も炭素材による混成電位の影響を受けない領域であることが確認された。また、高負荷放電においても優れた特性を示し、物質移動に伴う濃度分極を抑えることが可能となった。

このような効果を得られるのは、金属酸化物の粒子表面上に、炭素材微粉末が粒子状でしかも各々が独立して島状に固定化されているためであり、各々の炭素材微粉末が表面に固定化された金属酸化物粒子は、互いに接触しても有効な電子電導のチェーンを形成することができ、良好な電子電導

としての開路電位が低下してしまふ。また、このような正極合剤を用いて高負荷放電を行うと、金属酸化物と電解液との界面で物質移動が遅れることにより、濃度分極が増大し、結果的に良好な放電特性が得られない。これらの問題は、金属酸化物の粒子表面に黒鉛層を形成したために、金属酸化物と電解液との直接的な接触が得にくいこと、金属酸化物粒子表面に対する炭素材微粉末の占有率が過大になり過ぎたことなどから発生したことによる。

従って、このような正極合剤を用いると、本質的に活物質の利用効率を向上させることは困難であった。

問題点を解決するための手段

この発明は、上述した問題点を解決するもので、正極活物質である金属酸化物粉末に対し、導電剤である炭素材微粉末の平均粒径比が $10^{-1} \sim 10^{-5}$ であり、かつ上記金属酸化物粉末表面上を覆う炭素材微粉末の被覆率を $0.6 \sim 1.5\%$ として、炭素材粉末を上記金属酸化物粒子表面上に粒子状でし

性を生みだすことができる。また、炭素材層を金属酸化物粒子上に形成させるのとは異なって、炭素材微粉末を金属酸化物粒子上に各々を独立させて島状に固定化し、しかも炭素材微粉末による被覆率を $0.6 \sim 1.5\%$ とすることで金属酸化物の表面と電解液とは直接的に接触することができ、電池としての開路電位も炭素材過剰時に生じる炭素材との混成電位は示さない。即ち、開路電位の低下現象は示さない。また更に、この構成をとると高負荷放電を行なっても過剰の炭素材が障壁となる物質移動の遅れは発生せず、その結果濃度分極はそれだけ抑えることが可能となる。

以上のように本発明の構成をとれば、電池の活物質利用率を改善することが可能となる。

本発明は、このような事実に基づいて発明したものであり、以下その実施例について説明する。

実 施 例

<実施例1>

本発明における正極合剤は、乾燥した金属酸化物粉末と炭素材微粉末に各々、相反する静電荷を

与えて静電的な吸着過程を施し、次いで高速で公転・自転の併合運転が可能な混合機を用いて炭素材微粉末を金属酸化物粉末表面に固定化して得られる。この場合、金属酸化物粒子に対する炭素材粒子の平均粒径比を 10^{-1} 以下としなければ、実験的に吸着過程は成立しなかった。また、金属酸化物粉末に対する平均粒径比が 10^{-5} よりも小さい炭素材を用いると、炭素材微粉末相互が凝集して粒子群を形成するために、事実上、平均粒径比が大きくなったものとほとんど大差がなくなってしまう。従って金属酸化物粉末に対する炭素材の平均粒径比は、 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ の範囲とすることが適正である。

金属酸化物粒子表面に炭素材微粉末を粒子状で各々独立して固定化させることは、静電的な吸着過程だけでは得られず、後工程である公転・自転の併合運転を行う機械的なエネルギーを利用することから得られ、炭素材による被覆率は、この機械的な操作と、加える炭素材種の比重によりコントロールされる。即ち、予め炭素材微粉末を静電

的に吸着させた金属酸化物粉末を、高速で公転運動させ、遠心力を与えながら、更に加えて自転運動させ、金属酸化物粒子表面に存在する炭素材微粉末を均質な密度でしかも粒子状に各々独立させて固定化させるものである。炭素材の被覆率のコントロールは用いる炭素材種の比重に大きく依存するが、上記の公転・自転の条件を任意に選ぶことで可能となる。

以上のような条件で得られる電池用正極合剤のうち、金属酸化物を二酸化マンガンをし、炭素材として人造黒鉛を用いたアルカリマンガン電池用正極合剤の例を次に示す。

平均粒径 $35 \mu\text{m}$ の二酸化マンガン 100g と、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の人造黒鉛 3.7g を用い、まず静電的に両者を吸着させて仮付着を行い、次いでこれらに 8 倍の重力加速度に相当する遠心力を与え、同時に 100rpm で自転運動させて第2図の写真に示す粒子構造をもった正極合剤を得た。第2図は、倍率 1000 倍に相当する電子顕微鏡写真である。第2図からわかるように、二酸化マン

ガン粒子上に存在する人造黒鉛は粒子状で、しかも各々が独立した島状で固定化されている。この時の黒鉛による二酸化マンガン表面の被覆率は、第2図の写真、X線マイクロアナライザーおよび面分析法の結果から 8 多であることがわかった。なお参考のために、従来例として実施例と同種の二酸化マンガンと同種の人造黒鉛を前記の比率で混合した場合の正極合剤の粒子構造を第3図の写真に示す。

次に、得られた正極合剤を用いて第1図に示すアルカリマンガン電池を構成して開路電位の測定、定電流放電試験を行い、黒鉛の被覆率が電池性能に及ぼす影響を検討した。

第1図において1は本発明による正極合剤、即ち二酸化マンガン粒子表面に黒鉛微粉末を各々独立させて島状に固定したものからなる。2はゲル状亜鉛負極、3はセパレータ、4はゲル状負極に挿入された負極集電子である。5は正極キャップ、6は金属ケース、7は電池の外装缶、8は樹脂封口体、9は底板である。

黒鉛による二酸化マンガン粒子表面の被覆率を $0.1 \sim 90\%$ と変化させて得られた正極合剤を用いた電池の開路電位の測定結果を表1に示す。

表1.

被覆率 (%)	0.1	0.5	1	5	10	15	50	50	60	70	80	90
開路電位 (V)	1.584	1.584	1.584	1.583	1.584	1.582	1.580	1.561	1.510	1.490	1.470	1.420

(測定は 20°C)

なお、被覆率の算出にあたっては、前述したとおり、電子顕微鏡写真、X線マイクロアナライザー、面分析法から求めた。表1から明らかなように被覆率が $0.1 \sim 15\%$ では開路電位は 1.582V 以上であり、アルカリ溶液中で示す本来の二酸化マンガンの電位に近い値である。しかもこの範囲内で非常に安定していることを示している。

なお、従来の混合法による正極合剤を用いた場合、開路電位は 1.580V であった。

次に、 20°C の環境下で前記の正極合剤を用いて 1A の定電流放電試験を行い、正極容量に対す

る活物質利用率を測定した結果を表2に示す。

表2

被覆率 (%)	0.1	0.5	1	5	10	15	30	50	60	70	80	90
利用率 (%)	29	31	30	31	32	32	29	25	21	18	17	17

(終止電位は0.75V)

表2から明らかなように被覆率が0.5~16%のものは利用率が30%以上となり、良好な値を示す。なお、従来の混合法による正極合剤を用いた場合の利用率は25~28%であることから、高負荷特性における本発明の正極合剤は、従来の混合法のそれに比べて20~25%利用率を改善し得る。

また、黒鉛層の形状に近似の被覆率90%のものは利用率が17%とかなり低い値を示している。

このように黒鉛の被覆率に依存した形で活物質の利用率に差異が生じるのは、被覆率の増加に伴い物質移動の遅れが濃度分極をひき起こし、それ故利用率が低下するからである。即ち、還元反応

炭素材として平均粒径0.01 μ mのアセチレンブラックを用い、同様の手法で塩化亜鉛電解液を用いたマンガン乾電池の正極合剤を作製し、SUM-1型のマンガン乾電池で開路電位ならびに定電流放電試験を行った。

アセチレンブラックによる二酸化マンガン粒子表面の被覆率を0.1~90%と変化させて得られた正極合剤の開路電位の測定結果を表3に示す。

表3

被覆率 (%)	0.1	0.5	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90
開路電位 (V)	1.687	1.688	1.688	1.687	1.686	1.682	1.620	1.600	1.588	1.563	1.540	1.513

(測定は20℃)

表3から明らかなように、被覆率が0.1~10%では開路電位は1.687V以上であり、塩化亜鉛電解液中で示す本来の二酸化マンガンの電位に近い値である。

しかし、被覆率が40%以上になると、開路電位は急激に低下している。これは、先のアルカリ

に關与する反応・生成系の物質移動は、その表面に存在する黒鉛層が障壁となり、反応速度が遅れてくるとに起因する。このことは、同時に複素インピーダンス回折等でも物質移動律速の存在することを見出している。

このように高負荷放電で優れた活物質利用率を示すのは、二酸化マンガン粒子上に固定する黒鉛粉末を粒子状で各々独立させ、しかも被覆率を特定範囲に選定したことによるが、この効果は軽負荷放電や間欠放電でも得られることは言うまでもない。また、正極合剤に占める黒鉛の重量比率も、被覆率に関連するが、広い被覆率の範囲内において良好な放電特性を示すことから電池に応じた種々の黒鉛を用いることが可能であり、例えば人造黒鉛を使用する場合、重量百分率で2.8%まで下げることとも可能である。こうしたことから正極合剤においては活物質の充填量を増大させることも可能であるという点で優れた体積利得を得ることができる。

<実施例2>

電解液中での挙動とも類似しているが、炭素材の被覆率がある一定値を越えると炭素材と金属酸化物との混成電位は、金属酸化物が示す本来の電位からはずれて、それよりも低下するためである。従って、二酸化マンガン粒子表面に黒鉛層を形成したものと近似の被覆率が90%のものは、開路電位が大幅に低下し、結果的には利用率やエネルギー密度の低下原因となる。

なお、従来の混合法による正極合剤を用いた場合、開路電位は1.680Vであった。

次に、20℃の環境下で0.5Aの定電流放電試験を行い、正極容量に対する活物質の利用率測定結果を表4に示す。

表4

被覆率 (%)	0.1	0.5	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90
利用率 (%)	40	45	45	47	42	42	39	39	38	34	32	30

(終止電位は0.9V)

表4から明らかなように、被覆率が0.5～10%のものは利用率が45%以上となり良好な値を示す。なお、従来の混合法による正極合剤を用いた場合、利用率は38～39%であることから、高負荷特性における本発明の正極合剤は、混合法による正極合剤に比べて最高で約25%も利用率を改善した結果となる。このように高負荷放電で優れた利用率を示すのは、実施例1で説明した理由からであるが、同様の効果が軽負荷放電や間欠放電でも得られることは言うまでもない。

以上、実施例1, 2で説明したように本発明の二酸化マンガンを活物質として用いた合剤はアルカリマンガン電池やマンガン乾電池において、優れた電池性能を示す。同様に他の二酸化マンガーンリチウム電池、酸化銀電池など、金属酸化物を正極活物質とし、炭素材を導電剤とする電池の正極合剤においても同等の効果を発揮することは、いうまでもない。ただし、金属酸化物粒子表面の炭素材及びその被覆率は電池によって使用する炭素材質が異なるため、一定値に定めることはでき

ないが、開路電位や高負荷放電に伴う物質移動あるいは炭素材の正極合剤に対する重量百分率などから考慮して0.5～15%とすることが適正である。

発明の効果

以上説明したように、本発明による正極合剤を用いれば、活物質利用率の高い電池を提供し得る。

また、合剤に占める炭素材の重量比率を低減させ得ることから、電池の高容量化も図れるという効果が得られる。

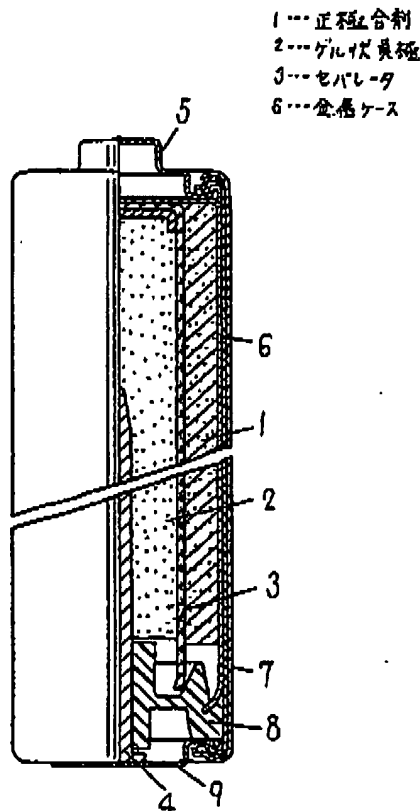
4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例におけるアルカリマンガン電池の半断面図、第2図は本発明により得られたアルカリマンガン電池用正極合剤の粒子構造を示す電子顕微鏡写真、第3図は従来の混合法から得たアルカリマンガン電池用正極合剤の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

1……正極合剤、2……ゲル状負極、3……セパレータ、4……金属ケース

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第1図



第2図



第3図

